

学校编码: 10384
学号: B200425006

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

镧系金属与含羧酸配体配位聚合物调控及性质研究

Synthesis and properties of lanthanide-based coordination
polymers with carboxylate ligands

赵 隽

指导教师姓名: 郑 兰 荪院士
黄 荣 彬教授
龙 腊 生教授

专 业 名 称: 无 机 化 学
论文提交日期: 2009 年 5 月
论文答辩时间: 2009 年 6 月
学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2009 年 5 月



Synthesis and Properties of Lanthanide-based Coordination Polymers with Carboxylate Ligands

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy

By

Jun Zhao

Supervised by

Prof. Lan-Sun Zheng, La-Sheng Long and Rong-Bin Huang

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2009

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要	I
Abstract	III
第一章 绪 论	1
1.1 配位聚合物的特点及其研究意义	1
1.2 晶体工程学及配位聚合物的结构调控要素	1
1.2.1 pH调控	2
1.2.2 离子调控	3
1.2.3 溶剂调控	4
1.2.4 温度调控	5
1.2.5 配体调控	6
1.2.6 中心金属调控	7
1.3 以镧系金属为基础的配位聚合物	8
1.3.1 镧系金属的结构与性质	8
1.3.2 镧系金属配位聚合物性质及其研究现状	9
1.4 本论文选题背景与研究内容	14
参考文献	15
第二章 温度控制白屈菜酸水热反应下分解	34
2.1 实验部分	34
2.1.1 试剂	34
2.1.2 实验仪器及测试条件	35
2.1.3 化合物的合成	36
2.2 实验结果	39
2.2.1 晶体结构解析	40
2.2.2 质谱检测	52
2.3 实验结果讨论	53
2.3.1 反应温度对白屈菜酸分解的影响	53
2.3.2 反应酸度对白屈菜酸分解的影响	54

2.3.3 结论	54
参考文献	54
第三章 具动态孔洞性质的镧系金属有机框架结构	59
3.1 实验部分	60
3.1.1 试剂	60
3.1.2 实验仪器及测试条件	61
3.1.3 化合物的合成	61
3.2 结果与讨论	62
3.2.1 晶体结构解析	62
3.2.2 化合物 8、9 的热重以及 XRD 性质	70
3.3 本章小结	72
参考文献	73
第四章 pzdc 配体的镧系配位聚合物的合成及性质	76
4.1 实验部分	76
4.1.1 试剂	76
4.1.2 实验仪器及测试条件	77
4.1.3 化合物的合成	77
4.2 结果与讨论	79
4.2.1 晶体结构解析	81
4.2.2 化合物 13 的热重分析及讨论	93
4.3 本章小结	93
参考文献	94
第五章 乳酸配体 3d-4f 配位聚合物合成及性质	97
5.1 实验部分	97
5.1.1 试剂	98
5.1.2 实验仪器及测试条件	98
5.1.3 化合物的合成	99
5.2 结果与讨论	100

5.2.1 晶体结构解析.....	102
5.2.2 各化合物的磁性性质分析.....	110
4.3 本章小结.....	112
参考文献.....	113
第六章 总结与展望.....	118
附录 1: 化合物 8 单胞模拟数据.....	120
附录 2: 化合物 8 的变温 XRD 图样.....	128
附录 3: 在学期间发表的论文.....	129
致谢.....	130

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter I Introduction	1
1.1 Introduction of researches about coordination polymers.....	1
1.2 The structural manipulation over coordination polymers.....	1
1.3 Lanthanide-based coordination polymers.....	8
1.4 The background and research contents.....	14
Reference.....	15
Chapter II The temperature controlled decomposition of chelidonic acid under hydrothermal condition	34
2.1 Experimental section.....	34
2.1.1 Reagent.....	34
2.1.2 Equipment and conditions.....	35
2.1.3 Synthesis.....	36
2.2 Experimental Results.....	39
2.2.1 Crystal structures analysis	40
2.2.2 Mass spectra detection.....	52
2.3 Discussion and Conclusion.....	53
2.3.1 Impact of temperature.....	53
2.3.2 Impact of pH value	54
2.3.3 Conclusion	54
References.....	54
Chapter III Synthesis and properties of Lanthanide-based MOFs with Dynamic Properties	59
3.1 Experimental section.....	60
3.1.1 Reagent.....	60

3.1.2 Equipment and conditions	61
3.1.3 Synthesis	61
3.2 Experimental Results and discussion	62
3.2.1 Crystal structures analysis	62
3.2.2 TG and XRD analysis of complex 8, 9	70
3.3 Conclusion	72
References	73
Chapter IV Synthesis and properties of Lanthanide-based coordination polymers with pzdc	76
4.1 Experimental section	76
4.1.1 Reagent	76
4.1.2 Equipment and conditions	77
4.1.3 Synthesis	77
4.2 Experimental Results and discussion	79
4.2.1 Crystal structures analysis	81
4.2.2 TG analysis of complex 13	93
4.3 Conclusion	93
References	94
Chapter V Synthesis and properties of 3d-4f coordination polymers with orotic acid	97
5.1 Experimental section	97
5.1.1 Reagent	98
5.1.2 Equipment and conditions	98
5.1.3 Synthesis	99
5.2 Experimental Results and discussion	100
5.2.1 Crystal structures analysis	102
5.2.2 TG analysis of complex 13	110
4.3 Conclusion	112

References	113
Chapter VI Summary and Outlook	118
Appendix 1	120
Appendix 2	128
Appendix 3	129
Acknowledgements	130

摘要

配位聚合物自上世纪 80 年代首次合成以来, 由于其多样化的拓扑结构, 和在光电、磁性、微孔和生物医学材料各领域的潜在应用, 成为了近期的研究热点之一。因其以配位键作用为主, 辅以分子间或者主客体的弱作用, 这种组装方式使得配位聚合物结构丰富多样、性质易于预期和控制, 因而以过渡金属的配位聚合物为主, 被世界范围内的研究者广泛加以研究。

相对过渡金属配位聚合物, 关于镧系金属的配位聚合物的研究较为滞后。然而因为镧系金属的配位聚合物的特殊配位性质和在荧光、磁性、催化、气体储存等方面的应用, 以及它与过渡金属在同一体系的互动和竞争, 镧系金属配位聚合物的调控组装、性质研究都是配位聚合物研究亟待解决的问题。本论文正是在此背景下, 从配位聚合物的结构调控出发, 再以此为设计依据, 研究镧系金属配位聚合物的合成及性质。

首先, 以 Ln(III)金属离子 (Ln=La,Gd) 和白屈菜酸为研究对象, 通过分别调节反应的温度及 pH 值的升高, 和选择不同的镧系金属, 得到化合物 **1-7**。通过对化合物 **1-7** 结构的分析, 反映出温度的变化对白屈菜酸配体的分解比例有决定性作用。同时对同一温度, pH 值的改变对白屈菜酸分解比例没有影响, 但是可以改变产物结构的维度。而与 La(III)相比, Gd(III)能促进白屈菜酸的分解。

其次, 以 Ln(III)金属离子 (Ln=La,Gd) 和吡啶-3, 5-二甲酸为研究对象, 生成化合物 **9** 和 **10**。通过在此反应中引入碳酸根离子, 生成化合物 **8**。由于碳酸根参加化合物 **8** 框架结构的构建, 使化合物 **8** 相对 **9** 的 La(III)离子配位数提高, 配位几何结构改变, 直至框架一维孔道的尺寸明显增大。变温 XRD 实验表明化合物 **8**, **9** 均具有动态孔洞性质。而选用 Gd(III)离子只能生成紧密的三维结构 **10**。

第三, 以 La(III)金属离子和吡啶-2, 3-二甲酸为研究对象, 在不同溶剂和 pH 值下合成得化合物 **11-13**。化合物 **12**、**13** 都是具有一维孔道的金属有机框架结构, 并表现出不同的对称性质。而在 La(III)金属离子和吡啶-2, 3-二甲酸

的反应中加入不同的辅助配体得到非孔结构化合物 **14**、**15**，由此可见，二酸类辅助配体不利于孔道金属有机框架结构的形成。

第四，以 Gd(III)金属离子、Ni(II)/ Cu(II)金属离子和乳酸为研究对象，合成 3d-4f 化合物 **16-19**。化合物 **16**、**18** 和 **19** 呈现二维结构，而化合物 **17** 呈现一维结构。3d 离子和 4f 离子的相互作用的不同和离子本身性质不同的使这些化合物的磁性性质呈现由铁磁性、亚铁磁性到反铁磁性的区别。

关键词： 配位聚合物；镧系金属；调控

Abstract

Coordination polymers are attracting much interest because of their potential applications in optoelectronic, magnetic, microporous, and biomimetic materials, as well as of their versatile intriguing architectures and topologies.

Compared with those of the transition-metal-based coordination polymers, the research focusing on the lanthanide-based polymers are rare, due to the relatively high coordination number and the flexible coordination geometry. However, it is such inherent coordination character, as well as the unique f-electron of Lanthanide ions that makes lanthanide-based coordination polymer not only possess diversity structures, but also attractive fluorescent, magnet and catalysis properties. In addition to the interaction between lanthanide and transition metal in 3d-4f complexes, the lanthanide-based coordination polymers are showing more importance than ever. Herein, the subject of this dissertation is to understand the assembly of the lanthanide-based coordination polymers, so as to research the synthesis and the properties.

First of all, based on Ln(III) metal ion (Ln= La, Gd) and chelidonic acid, complexes **1**, **3**, **4**, **6** were obtained by changing the reaction temperature; complex **3**, **4** were obtained by changing the pH value; and complexes **2**, **5**, **7** by changing the Ln(III) ion. The structural analysis shows the temperature plays the key role of the decomposition of the chelidonic acid. At the same time, pH value didn't show influence on the decomposition, but on the dimension of the obtained complexes. Compared with La(III), the Gd(III) ion favors the decomposition of the chelidonic acid.

Secondly, based on Ln(III) ion (Ln= La, Gd) and pyrazole-3, 5-bicarboxylate acid, complexes **9** and **10** were obtained. By introducing carbonate into the reaction complex **8** was obtained. Compared with complex **9**, complex **8** exhibits higher coordination number, furthermore, it also shows larger pore size of the framework. Temperature-dependent XPRD studies reveal that both complexes **8** and **9** show

dynamic porous properties, while complex **10** does not exhibit porosity.

Thirdly, the reaction of La(III) ion and pyrizine-2, 3-dicarboxylate acid in different solvents and pH values provided 3D porous metal-organic frameworks **12** and **13**, while complex **11** obtained at room temperature shows 2D structure. By introducing different assistant dicarboxylate ligands to the reaction of La(III) metal ion and pyrizine-2, 3-dicarboxylate acid, the complexes **14** and **15** were obtained without porosity structures, indicating that the introduction of assistant dicarboxylate ligands into this reaction system would prohibit the formation of porous metal-organic frameworks.

At last, chapter 5 is focus on the 3d-4f complexes based on Gd(III) ions, Ni(II) / Cu(II) ions and orotic acid. Complex **16**, **17** were obtained at different ratio of the transition metal ion to lanthanide ion, 180 °C. At 205 °C, complex **19** was obtained with the orotic acid partly decomposed. Complex **18** was obtained from the reaction of Cu(II) ions and orotic acid. Complex **16**, **18** and **19** show 2D structure, while complex **17** is one-dimensional. The magnetism analysis show complex **16** is ferrimagnetic, complex **17** is ferromagnetic, and complex **18** shows antiferromagnetic, owing to the different interactions between the transition metal ions and the lanthanide ions.

Keywords: Coordination polymer, Lanthanide, Chemical manipulation

第一章 绪论

1.1 配位聚合物特点及其研究意义

上世纪末, 自从 1989 年 Richard Robson 报道的第一例金刚石结构的配位聚合物 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4)]^{\text{n}+}$ 以来, 配位聚合物¹⁻⁶在配位化学、物理化学、固态化学、化学拓扑学、无机材料学等多个领域成为广泛研究的焦点。这一领域的研究拓展了无机化学与材料科学的研究内容, 超越了传统的配位化学概念, 在研究对象上日益重视与材料科学和生命科学等学科相结合, 而在从分子组装深入到材料合成的过程中更加重视功能体系的分子设计。现代社会对功能材料的追求, 赋予了配位化学极大的生命力。而配位聚合物也以其丰富而多样的结构和功能性质, 在分子与离子交换⁶⁻¹⁶、吸附¹⁷⁻²⁸与选择性催化²⁹⁻³⁴、光³⁵⁻⁴⁵电⁴⁶⁻⁴⁸与磁性⁴⁹⁻⁵⁹材料等领域正在发挥越来越重要的作用。另一方面, 配位聚合物的多样的结构, 也是对相关研究不断升温的动力。从某个角度可以说, 正是不断涌现的新颖独特的结构提供了多样化的研究对象, 直接推动了对其功能和性质方面的研究。

配位聚合物是一类由金属-配体通过配位键连接, 在立体空间无限延伸的一维、二维或者三维结构。以配位键为主、分子间作用力或主客体相互作用为辅的组装方式, 赋予了其结构性性质多样、性质潜力空间大、有一定可控性等特点。由配位聚合物的特点就容易推知, 配位聚合物的中心金属可以选择几乎所有常用的金属元素, 而相对的, 有机配体的多样性就更决定了其结构的千变万化。

1.2 晶体工程学及配位聚合物的结构调控要素

晶体工程(crystal engineering)这一概念, 最早由 Schemide 在 1971 年提出⁶⁰, 随着理论研究的不断深入, 已被定义为:通过分子堆积了解分子间的相互作用, 用以设计具有特定物理和化学性质的新晶体⁶¹⁻⁶⁹。以结构信息为研究基础的晶体工程处于化学、材料、物理等学科交叉点, 是当今特别活跃的领域之一。在配位聚合物材料研究领域, 材料中的分子排列方式特别是晶格堆积和对称性, 对整体的物理性能有重要的乃至是决定性的影响。因而, 通过晶体工程学原理, 预期各反应物分子间的相互作用, 以使其沿着分子识别所指引的方向到达特定位置, 而

最终获得具有预期性质的材料,正是晶体工程学在配位聚合物合成方向的核心应用⁷⁰⁻⁷⁶。但是在配位聚合物的合成过程中,目前尚难以做到精确的预期和设计所得结构。这是由于在组装过程中配位聚合物金属与配体的连接方式为配位键,与共价键相比,配位键能较低,因此形成不同构筑单元的能量相近,各构型之间选择性较低,与较少受动力学约束的新型合成方法如水热或溶剂热合成相结合,就更扩展了其结构的可能性。所以,即使采用相同的合成反应物得到的配位聚合物,对于一系列组分的组合,有多种存在形式,这就是一般所说的超分子异构现象⁷⁷⁻⁸¹ (isomerism)。除去由不同客体分子的比例造成的异构现象,具有同样的化学计量数而由于相互连接的差异而构成的不同结构的成因,对于探讨晶体生长原理和要素的了解和配位聚合物结构设计具有特殊重要的意义。

总之,配位聚合物各组成和合成要素,如反应物的种类和配比、阴/阳离子、溶剂、浓度、酸度、反应温度等的选择,对于设计合成结构特征符合功能材料要求的配位聚合物、并探索有效的设计合成策略都具有重要的影响。

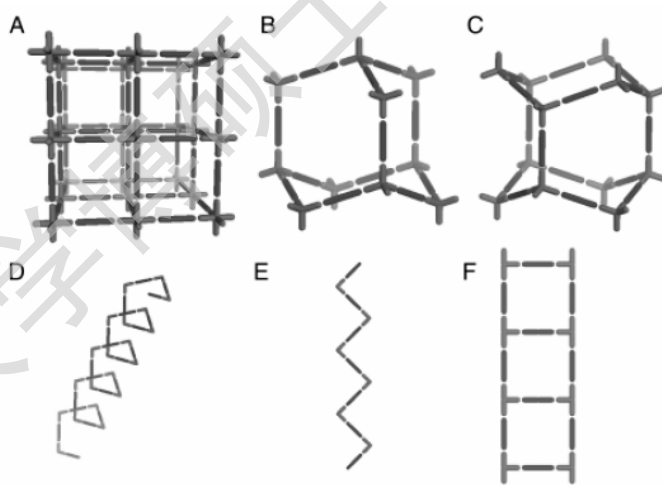


图 1-1 部分常见的 1D 和 3D 结构示意图。

A. octahedral, B. cubic diamondoid; C. hexagonal diamondoid; D. helix; E. zigzag chain; F. molecular ladder.

1.2.1 pH 值调控

在配位聚合物合成中,常用的配体通常是以 O、N 等电负性较高的原子与金属离子配位。这就决定了不同的 pH 值条件下,随着配位原子去质子化的程度不

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库